

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-292054

(43) 公開日 平成10年(1998)11月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 8 J 5/00	CEW	C 0 8 J 5/00	CEW
C 0 8 K 3/24		C 0 8 K 3/24	
C 0 8 L 27/12		C 0 8 L 27/12	

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-107116	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ ントン、マーケット・ストリート 1007
(22) 出願日	平成10年(1998) 4月3日	(72) 発明者	デイビッド・エルトン・ビドストラップ アメリカ合衆国ウエストバージニア州 26101バーカーズバーグ・ブライアウツド プレイス102
(31) 優先権主張番号	60/041843	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉 (外1名)
(32) 優先日	1997年4月9日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	09/023470		
(32) 優先日	1998年2月13日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロポリマーの安定化

(57) 【要約】

【課題】 高い安定性及び／又は良好な色のTFE/HFPコポリマー又は他の熔融加工可能なフルオロポリマー樹脂を得る。

【解決手段】 0.3%以下の全不安定フラクションを有する熔融加工可能なフルオロポリマー樹脂を安定化及び増白する方法であって、該樹脂をアルカリ金属硝酸塩の存在下に押出す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.3%以下の全不安定フラクションを有する溶融加工可能なフルオロポリマー樹脂を安定化及び増白する方法であって、該樹脂をアルカリ金属硝酸塩の存在下に押出して改良された色及び／又は安定性を有する該フルオロポリマー樹脂を得ることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フルオロポリマー樹脂の分野にあり、そして不安定な末端基を有するこのような樹脂の安定化に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】テトラフルオロエチレン (TFE) とヘキサフルオロプロピレン (HFP) のような種々の共重合可能なモノマーとの溶融加工可能な (melt-fabricable) コポリマーはそれらを製造するための重合方法として周知されている。しばしば引用される米国特許第2,946,763号において、ブロ (Bro) 及びサンツ (Sandt) は水溶性遊離基開始剤を使用する TFE/HFP コポリマーのための水性プロセスを開示している。使用された開始剤の結果として、ブロ及びサンツの方法のような水性方法により製造された TFE コポリマーは、不安定な末端基、特に $-COOH$ 又はその塩を有しており、それはその後の加工中に分解して、最終製品に許容できない泡立ちを生じることがある。

【0003】このようなポリマーの末端基を安定化するための種々の方法が考案された。例えば米国特許第3,085,083号においてシュレイヤー (Schreyer) は、不安定なカルボキシレート末端基を相対的に安定な $-CF_3H$ (水素化物) 末端基に転換するための湿潤熱処理方法を開示している。インバルザノ (Imbalzano) 及びケルボウ (kerbow) は、米国特許第4,743,658号において、不安定な末端基の数 (population) を非常に低いレベルに減少するための TFE とパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (PAVE) のコポリマーのフッ素処理を開示している。このようなポリマー仕上げ工程には時間と費用がかかる。

【0004】モルガン (Morgan) 及びスローン

(Sloan) は米国特許第4,626,587号において、TFE/HFP コポリマーの主鎖不安定性を減少させるための高剪断熱的機械的方法を開示している。ポリマーが不安定な末端基を含むか又は高剪断押出機から取り出した後悪い色 (poor color) を有するならば、このような問題はフッ素化 (元素状フッ素との接触) により排除されることが開示されている。モルガン及びスローンの実施例1~3のすべては、%G カラーパラメーター (%G color paramete

r) の低い値 (5~18) により示されたとおり、押出による主鎖安定化の後悪い色を実際に有しており、%G を49~54の範囲に改良するためにフッ素処理を必要とした。上記のとおり、フッ素処理は費用がかかる。

【0005】マルルーク (Mallouk) 及びサンツ (Sandt) は米国特許第2,955,099号において、粘度安定性がカチオン金属化合物の導入により達成されるブロ及びサンツの米国特許第2,946,763号に従って製造された粘度安定化された TFE/HFP インターポリマーを開示している。特にヨウ化物及び臭化物のような不安定なアニオン (labile anions) の塩の形態にあるカリウム、セシウム及びルビジウムのようなカチオン金属の化合物は、最も活性であると言われる。過塩素酸カリウムは、酸化剤 (oxidant) 及び粘度安定剤 (viscosity stabilizer) の二重の役割を果たすので、色を改良するのに特に有利に使用されると言われる。しかしながら、マルルーク及びサンツは、炭酸イオン及び硝酸イオンのようなアニオンとカチオン金属の化合物はインターポリマーにおける不均一性 (inhomogeneities) を引き起こす傾向があり、従って粘度安定剤として使用するのには適当ではないということも開示している。下記の参考実施例により示されたとおり、ブロ及びサンツに従って製造された TFE/HFP インターポリマーは、更に、本発明の方法において使用するのには適当でない。

【0006】ギッバード (Gibbard) は米国特許第5,180,803号に、溶融加工可能なフルオロポリマーの製造方法を開示しており、この方法は、フルオロポリマー上にカルボン酸基を生じさせる開始剤で分散重合を使用してフルオロポリマーの水性分散液を調製した後、該水性分散液中のフルオロポリマー上のカルボン酸基を塩基を用いてカルボキシレートアニオン基に転換し、次いでそのように改変されたフルオロポリマー分散液を190℃~240℃の温度に加熱して、(1) カルボキシレートアニオン基を実質的に除去してその場所に安定な基を生じさせること及び(2) フルオロポリマー分散液の凝固による分散液からのフルオロポリマーの単離を同時に引き起こすことを含んで成る。ギッバードの実施例1は、乾燥ポリマー固体を基準として1重量%の水酸化カリウムの添加、続いて、乾燥 TFE/HFP コポリマー固体の重量を基準として約1.6重量%の $KN O_3$ の形成に相当する硝酸による中和による、ブロ及びサンツの方法により製造された TFE/HFP コポリマーの安定化及び単離を開示している。そうすると当業者は単離及び乾燥の後コポリマー中に約1700~4000 ppm の $KN O_3$ があることを予想するであろう。

【0007】ブロ及びサンツの方法により製造された上記のような先行技術の TFE/HFP コポリマーは、末端基及び主鎖の寄与で高度の不安定性を有する。この不

安定性は、本明細書で記載のように、全不安定フラクション (total unstable fraction) (TUF) の測定により特徴付けられる。ブロッ及びサンツ型のポリマーは、一般に、熔融粘度が $1 \sim 10 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲にある場合には、少なくとも0.5%のTUFを有する。

【0008】ヨーロッパ特許出願96-112948号 (公開0789038号) に開示されたTFE/HFP/PAVEコポリマーの新しい重合方法は、0.3%以下の全不安定フラクションにより特徴付けられた高い安定性を有するコポリマーを生じさせる。この方法では、共重合は、連鎖移動剤を存在させそして製造されたコポリマー分子の半分以下を開始するのに有効な量の開始剤を存在させて行われる。増加したCTA及び減少した開始剤の組み合わせの使用により、改良された全体的安定性 (total stability)、即ち、減少した主鎖不安定性及び減少した-COOH末端基数 (end group population) の組み合わせ、を有するTFE/HFPコポリマーが得られる。得られたTFE/HFPコポリマーは、特別の安定化仕上げ工程なしで多くの目的に使用することができる。しかしながら、非常に高い安定性又は完全に変色のないことが要求されるならば、フッ素化のような或る追加の処理が必要であろう。

【0009】

【課題を解決するための手段】費用のかかる安定化仕上げ手順なしに商業的使用を可能とするための一様なより高い安定性及び/又は良好な色のTFE/HFPコポリマー及び他の熔融加工可能なフルオロポリマー樹脂を得る問題は、便利で費用の少ない方法により解決される。0.3%以下の本明細書で定義した全不安定フラクションを有する熔融加工可能なフルオロポリマー樹脂を安定化及び増白する (whitening) ための方法は、該樹脂をアルカリ金属硝酸塩の存在下に押し出して改良された色及び/又は安定性を有する該フルオロポリマー樹脂を得ることを含んで成る。硝酸塩は、フルオロポリマーの水性重合 (aqueous polymerization) に、水性分散液からのフルオロポリマー固体の単離の前に、又は重合媒体からの樹脂の単離の後に、及び熔融押出の前に、導入することができる。この方法による処理のための好ましいフルオロポリマーはテトラフルオロエチレンコポリマーである。

【0010】押出機に送り込まれた低いレベルの不安定性を有するフルオロポリマー樹脂の熔融押出期間中に存在する少量のアルカリ金属硝酸塩は改良された安定性及び/又は色を生じさせることが発見された。

【0011】本発明の方法が適しているフルオロポリマーは熔融加工可能である。そのような物として、それらは一般に $0.5 \sim 50 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲にある熔融粘度 (MV) を有する。但しこの範囲の外のMVも知

られてはいる。 $1 \sim 20 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のMVが好ましい。

【0012】本発明の方法に好ましいフルオロポリマーは、TFEと、コポリマーの融点をホモポリマーポリテトラフルオロエチレンの融点より実質的に低く、例えば約 320°C 以下の融点に減少させるの十分な量の少なくとも1種のフッ素化されたモノマーとの熔融加工可能なコポリマーを包含する。TFEと共重合されうるモノマーは、例えば、HFP及び式 $\text{CF}_2=\text{CFOR}$ 又は $\text{CF}_2=\text{CF-OR}'-\text{OR}$ 、ここに、 $-\text{R}$ 及び $-\text{R}'$ は独立に、1~8個の炭素原子を有する完全フッ素化又は部分フッ素化された線状又は分岐状のアルキル及びアルキレン基である、のフッ素化されたビニルエーテル (FVE) を包含する。好ましい $-\text{R}$ 基は1~4個の炭素原子を含み、好ましい $-\text{R}'$ 基は2~4個の炭素原子を含む。式 $\text{CF}_2=\text{CFOR}$ のFVEが好ましく、特にパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (PAVE) が好ましい。好ましいTFEコポリマーは、TFE/PAVE及びTFE/HFP/PAVEを包含する。好ましいPAVEは、パーフルオロ (メチルビニルエーテル) (PMVE)、パーフルオロ (エチルビニルエーテル) (PEVE) 及びパーフルオロ (プロピルビニルエーテル) (PPVE) を包含する。当業者は認識するのとおり、使用されるモノマーの量は所望される性質及びモノマーのタイプと共に変わり、これは異なる融点を生じさせることがある。これは、例えば、それぞれASTM標準規格D-2116及びD-3307に記載のような典型的なTFE/HFP (FEP) 及びTFE/PAVE (PFA) コポリマー樹脂により例示される。

【0013】本発明の方法に付されるフルオロポリマーは、制御された高温暴露の結果としての重量損失により特徴付けられうる。使用される方法は、全不安定フラクション (TUF) を測定するように考案されている。下記するように、TUFは乾燥窒素中で高温で種々の時間暴露した後測定された重量損失間の差を包含する。TUFは、本明細書では、本方法に付されるフルオロポリマー、即ち押出への供給物を特徴付けるのに及び本発明の効果を説明するのに使用される。本発明の方法で使われた熔融加工可能なフルオロポリマーのTUFは0.3%以下、好ましくは0.2%以下である。

【0014】0.3%以下のTUFを有するフルオロポリマーは種々の方法により製造することができる。一般に、このようなフルオロポリマーを直接重合において製造するのが望ましい。これは、例えば、相対的に安定な末端基を生じさせる連鎖移動剤 (CTA) を使用することによるTFE/PAVEコポリマーの水性重合 (aqueous polymerization) において、又は選ばれたHFP及びPAVE濃度と共にCTAのバランスを使用するTFE/HFP/PAVEコポリマーの水性重合において、又は非水性重合又は懸濁重合

において安定な末端基を生じさせる開始剤の使用によりなされう。当業者は、本発明の方法のための供給物として適当な、即ち0.3%以下のTUFを有するフルオロポリマーは、最初は安定性の少ないフルオロポリマーから、この最初のフルオロポリマーを予備安定化プロセスに付してTUFを0.3%以下に減少させることにより製造することができる。しかしながら、可能ならばこのような予備安定化は回避するのが一般に望ましい。

【0015】溶融加工可能なフルオロポリマー樹脂を本発明の方法に付した後、フルオロポリマーは改良された安定性又は改良された色又はその両方を有するであろう。改良された安定性は、不安定な末端基の減少した数(population)により示すことができ、そして色は改良されう。本発明の方法に従って押し出されたフルオロポリマー樹脂の色は、一般に良好であり、通常カラーパラメーター%G \geq 35、YI \leq 10及びWI \geq 35を有し、好ましくはカラーパラメーター%G \geq 40、YI \leq 6及びWI \geq 40を有する。更に好ましくは%G \geq 45、YI \leq 0及びWI \geq 50である。

【0016】本明細書で使用した、“アルカリ金属硝酸塩の存在下での押出”は、硝酸塩が溶融押出前にフルオロポリマー樹脂中に導入されることを意味する。硝酸塩は、重合、重合媒体からのポリマー固体の単離、乾燥及び押出機供給物の調製を包含する押出前のいかなるプロセス工程期間中でも樹脂に導入することができる。水性分散重合により製造されたフルオロポリマーでは、硝酸塩を導入するための好ましい点は単離期間中である。アルカリ金属硝酸塩を導入するための好ましい点は、硝酸塩の均一な分布が得られるという理由で重合期間中も包含される。予想に反して、重合は硝酸塩の存在によって不利な影響を受けない。硝酸塩はプロセスの1つより多くの点で、例えば重合期間中及び押出機供給物中に導入することができるが、通常1回の添加がなされる。硝酸塩は、所望に応じて且つ適宜に、導入のために選ばれたプロセス工程に、固体として又は水性溶液として導入することができる。水性重合に導入される場合には、溶液を反応器にポンプで送るのが便利である。他方、アルカリ金属硝酸塩は、通常、樹脂とブレンドされた又は樹脂と同時に供給された乾燥固体として押出機供給物中に導入されるであろう。押出機が適当なデザインであるならば、硝酸塩溶液を押出機に注入する(inject)ことも可能である。もちろん、アルカリ金属硝酸塩は、例えば水性プロセス工程において適当な酸及び塩基を導入することにより現場で形成させることができるが、硝酸塩自体を導入するのがより簡単である。アルカリ金属硝酸塩は通常フルオロポリマー樹脂の最初の押出において存在するであろうが、これは硝酸塩が湿潤プロセス工程期間中に導入され場合には、必ず従う状況である。最初の押出は、通常、ペレット又は立方体のような形態の商業的使用のための樹脂を製造するための、フルオロポリ

マー樹脂仕上げ処理の一部である。しかしながら、当業者は、このような最初の押出は、仕上げられた物品、例えばフィルム又はチューブの加工をもたらすことがありうることを認識するであろう。同様に、硝酸塩を存在させて又は存在させないで予め押し出された樹脂にアルカリ金属硝酸塩を加える可能性を認識するであろう。

【0017】本発明の実施にはいかなるアルカリ金属硝酸塩も使用することができる。好ましくは、アルカリ金属はカリウム又はナトリウムである。当業者はアルカリ金属硝酸塩の組み合わせを使用することができることを認識するであろう。

【0018】好ましくは、本発明の方法で使用されるアルカリ金属硝酸塩の量は、アルカリ金属硝酸塩の量を硝酸カリウムの分子量に正規化して、押出への乾燥フルオロポリマー樹脂供給物の重量を基準として20~500ppm、最も好ましくは50~250ppmの範囲にある。従って、重合又は湿潤単離工程期間中に導入される場合には、加えられる硝酸塩の量は、分離された水により運び出される塩の量を補償するように増加させられるであろう。硝酸塩を1つより多くのプロセス工程で導入する場合には、前記した量は各導入について計算した合わせた量に適用される。500ppmより多くのアルカリ金属硝酸塩の量は色に対して有益な効果があるが、例えばMVにより示されるフルオロポリマー樹脂の高温安定性に対して不利な効果を有する。故に、アルカリ金属硝酸塩の量が500ppmより多く増加するにつれて、色の改良は樹脂安定性をいくらか犠牲にすることがある。或る用途では、MVのいくらかの減少は許容できる。この不利な効果を最小にするために、アルカリ金属硝酸塩の量は1000ppmより多くはないであろう。本発明の方法で実施することができる溶融押出の方法は、フルオロポリマーについて使用するための当該技術分野で知られている方法を包含する。使用されう押出機は、二軸押出機及び一軸押出機を包含する。ベルナー・アンド・プフライデラー(Werner & pfleiderer)により供給された押出機のような二軸押出機が好ましい。当業者は、ヘンシェルミキサーのような強力ミキサー(high intensity mixers)中で硝酸塩の存在下にフルオロポリマー樹脂を配合し、続いて配合された樹脂を溶融押出するなどのような代替りの可能性を認識するであろう。これは、硝酸塩の存在下での溶融押出でありそして本発明の範囲内にあると考えられる。

【0019】

【実施例】フルオロポリマーの組成は、300℃でプレスされた0.095~0.105mm厚さのフィルムに関して、フーリエ変換赤外(FTIR)分光法を使用して決定された。HFIPの決定には、米国特許第4,380,618号に記載の方法を使用した。この方法を適用する際に、約982cm⁻¹及び約2353cm⁻¹に見い

だされるバンドの吸光度を使用した。HFP含有率はHFPインデックス (HFPI)、 2353 cm^{-1} 吸光度に対する 982 cm^{-1} 吸光度の比、として表される。重量%で表したHFP含有率は $3.2 \times \text{HFPI}$ として計算された。

【0020】PEVEはFTIR分光法を使用して 1090 cm^{-1} での赤外バンドから決定された。重量%で表したPEVE含有率は、 $1.3 \times 2353\text{ cm}^{-1}$ 吸光度に対する 1090 cm^{-1} 吸光度の比として計算された。 1090 cm^{-1} での吸光度は、 1090 cm^{-1} バンドの上にくる強い吸光度の効果を最小にするためにTFE/HFPジポリマー標準フィルム (TFE/HFP dipolymer reference film) を使用して決定された。 2353 cm^{-1} 内部厚さ吸光度 (internal thickness absorbance) は標準フィルムを使用しないで決定された。

【0021】TFE/PPVEコポリマーのPPVE含有率は、 990 cm^{-1} における赤外バンドから決定され、そして $0.97 \times 2353\text{ cm}^{-1}$ 吸光度に対する 990 cm^{-1} 吸光度の比として重量%で計算された。

【0022】末端基分析も、室温でプレスすることにより製造した $0.1 \sim 0.2\text{ mm}$ 厚さのフィルムを使用して、米国特許第3,085,083号に開示された方法を改変してFTIR分光法によりなされた。 3557 cm^{-1} における吸光度を使用して $-\text{COOH}$ 末端基の数を決定したが、 1813 cm^{-1} での吸光度に対する 1774 cm^{-1} での吸光度を使用して $-\text{COOH}$ 二量体 (dimers) ととも呼ばれる水素結合した $-\text{COOH}$ 基の数を決定した。本明細書に報告する場合には、 $-\text{COOH}$ の全体の測定された数 (total measured population)、即ちシングレット (singlets) と二量体 (dimers) の和が与えられる。 1888 cm^{-1} での吸光度を使用して $-\text{COF}$ 末端基の数を決定し、そして 1785 cm^{-1} での吸光度を使用して $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 基の数を決定した。吸光度は 2353 cm^{-1} 吸光度を使用してフィルム厚さについて正規化された。

【0023】フルオロポリマーの熔融粘度は、米国特許第4,380,618号に記載のように改変されたASTM法D1238-52Tにより決定された。

【0024】フルオロポリマー樹脂の熱的特性はASTMD-4591-87の方法によりDSCにより決定された。報告された熔融温度は第2熔融時の吸熱量 (endotherm on second melting) のピーク温度である。

【0025】重合されたままのポリマー粒子の平均サイズ、即ち粗分散液粒度 (raw dispersion particle size) (RDPS) は、光子相関分光法 (photon correlation spectroscopy) により測定された。

【0026】以下において、特記しない限り、記述された溶液濃度は、溶媒水と溶質 (1種又は複数) の合わせた重量を基準としている。分散液中のポリマー固体の記述された濃度は、固体と水性媒体の合わせた重量を基準としており、そして重量法で、即ち分散液の重量を測定し、乾燥し、乾燥した固体の重量を測定することにより、又は分散液比重の重量法との確立された相関関係により決定された。

【0027】一般に、重合又は単離における如く湿潤プロセス工程期間中にアルカリ金属硝酸塩が加えられる場合には、乾燥フルオロポリマー樹脂上のアルカリ金属硝酸塩残留物 (alkali metal nitrate residue) の量は、加えられた硝酸塩の量及び樹脂と共に乾燥へと運ばれる存在する全体の水 (total water) の部分 (fraction) から計算される。ポリマーの量は、重合において消費されたTFEの量及びポリマー組成分析から便利に計算することができ、又は分散液の重量分析から決定することができる。単離処置 (isolation procedures) は下記実施例では十分に均一であったので、特記しない限り、ある量の乾燥したコポリマー樹脂上のアルカリ金属硝酸塩残留物の量は、湿潤状態の樹脂のその量に加えられた硝酸塩の量の15%であるとみなされた。

【0028】全不安定フラクション (TUF) はポリマー不安定性の目安として使用された。コポリマー樹脂の重量を計ったサンプルを窒素雰囲気中で 360°C で加熱し、そして重量損失 ΔW_1 及び ΔW_2 をそれぞれ1時間後及び2時間後に測定した。 W_0 が最初の重量でありそして W_t が時間 (hour) で測定した時間 t の後の重量であるならば、 $\Delta W_t = W_0 - W_t$ である。次いでTUFを $\text{TUF} = 2\Delta W_1 - \Delta W_2$ として計算し、そして W_0 に対して表す (%)。この差は、使用された高温で起こるバックグラウンド劣化 (background degradation) から、相対的に短い (1時間より短い) 時間に起こると判定される不安定な実在 (entities) の効果を分離するために採用された。TUFは、不安定な末端基による重量損失及び主鎖不安定フラクションによる重量損失の和として解釈される。TFE/HFPコポリマーでは、主鎖不安定性フラクションは普通HFPダイアド (HFP diads) に帰される。

【0029】3つのカラーパラメーター、視感反射率 (Luminous Reflectance) (%) G、しばしばグリーン (Green) と呼ばれる)、黄色度インデックス (Yellowness Index) (YI) 及び白色度インデックス (whiteness index) (WI) を、ハンターラボ・三刺激値比色計 (HunterLab, Tristimulus Colorimeter) (モデルD25M-9、

ハンター・アソシエート・ラボラトリー)を使用して測定して、色に関する観測を定量化した。その際透明なシリカガラスを通して測定をした。これらのパラメーターは当業界では知られている。例えば、ASTME-313参照。

【0030】比較実施例A

長さ対直径比が約1.5の円筒形水平式水ジャケット付きパドル攪拌式ステンレス鋼製反応器に、脱イオン水50部及び水中パーフルオロオクタン酸アンモニウム界面活性剤(C8, Fluorad[®] FC-143, 3 M)の20重量%溶液0.44部を仕込んだ。反応器パドルを30rpmで攪拌し、反応器を60℃に加熱し、排気し、TFEでパージし、再び排気し、そしてクロロホルム0.098部を導入した。次いで反応温度を103℃に増加させた。温度が103℃で安定した後、HFPを、圧力が350psig(2.5MPa)に達するまで反応器にゆっくりと加えた。次いでTFEを反応器に加えて600psig(4.2MPa)の最終圧力を達成した。次いで、PEVE0.35部を導入した。過硫酸カリウム(KPS)0.26重量%を含有する調製したばかりの水性開始剤溶液0.42部を0.11部/分で反応器に加えた。次いでこの同じ開始剤溶液を重合の残りのために0.0097部/分で反応器機にポンプで送った。同時にPEVEの添加を0.0019部/分のポンピング速度で開始した。このポンピング速度を重合の残りについて維持した。反応器圧力の10psi(0.07MPa)の降下により示されたとおり重合が開始した後、追加のTFEを反応器に加えて、TFE17.5部の全部が開始(kick off)後反応器に加えられるまで圧力を600psigで一定に維持した。全反応時間は0.1部/分のTFE添加速度で180分であった。反応速度を攪拌器速度を調節することにより一定に保った。反応期間の終わりに、TFE供給、PEVE供給及び開始剤供給を停止し、反応器を攪拌を維持しながら冷却した。反応器内容物の温度が90℃に達すると、反応器をゆっくりとガス抜きした(vented)。殆ど大気圧にガス抜きした後、反応器を窒素でパージして残留モノマーを除去した。更に冷却した後、分散液を反応器から70℃以下で排出した。分散液の固体含有率は31.5重量%であり、粗分散液粒度(RDPS)は174nmであった。機械的凝固の後、湿潤ポリマーから過剰の水を約30重量%の水含有率になるように圧縮し、次いでこのポリマーを対流エアオープン中で乾燥することによりポリマーを単離した。TFE/HFP/PEVEコポリマーは、2.09×10³Pa.sのMV、1.90のHFPI(6.1重量%HF P)、1.91重量%のPEVE含有率、282.5℃の融点、0.08%のTUF、及び重合したC原子10⁶個当たり109個の-COOH末端を有していた。次いでこのポリマーは、320℃のパレル温度及び340

℃の℃ダイ温度で溶融加工なフルオロポリマーに対する標準のスクリュードザインを使用して28mmベルナー&プフライヘルコンビプラスト(Werner & Pfleifer Kombiplast[®])押出機での溶融押出により安定化させて、ストランド切断立方体(strand-cut cubes)を製造した。押し出された樹脂の全不安定フラクション(TUF)は0.03%であり、これは良好な熱安定性を示す。33.7の%G値は、色が押出後のモルガン及びスローンの実施例(5~18の%G)より実質的に良好であることを示した。しかしながら、樹脂の色は視覚的には+15.8の黄色度インデックス(YI)及び+18.6の白色度インデックス(WI)を有して淡褐色であり、そしてこのフルオロポリマーは10⁶℃原子当たり12個の-COOH、21個の-COF及び11個の-CF=CF₂末端を有していた。

【0031】実施例1

クロロホルム予備仕込みが0.088部でありそして硝酸カリウム0.0066部をクロロホルムを加えたのと同時に反応器に加えたことを除いては、実質的に比較実施例Aの手順を繰り返した。全反応時間は175分であった。分散液の固体含有率は31.5重量%でありそしてRDPSは172nmであった。得られたTFE/HFP/PEVEコポリマーは、2.32×10³Pa.sのMV、1.62のHFPI(5.2重量%HF P)、1.71重量%のPEVE含有率、281.6℃の融点、0.08%のTUF、及び重合したC原子10⁶個当たり42個の-COOH末端を有していた。湿潤ポリマーから過剰の水を圧縮した後30重量%の水含有率を基準として、乾燥後の樹脂上のKNO₃残留物は49ppmとして計算された。比較樹脂Aに記載のように溶融押出によりポリマーを安定化させた後、TUFは0.06であり、これは良好な熱安定性を示した。16-COF末端/10⁶℃原子のみが検出され(-COOH又は-CF=CF₂は検出されない)、そしてこのとき仕上げられた樹脂は46.3の%G、-7.5のYI、及び56.7のWIを有して視覚的には白色であり、これは重合における硝酸カリウムのようなアルカリ金属硝酸塩を加えることの利点を示す。

【0032】実施例2

クロロホルムの量が0.072部でありそして種々の異なる量のKNO₃を凝固前に粗分散液の種々のアクリオートに加えて所望の残留量を達成したことを除いては、実質的に比較実施例Aの手順に従った。粗分散液の固体含有率は32.5重量%でありそしてRDPSは174nmであった。得られたTFE/HFP/PEVEコポリマーは、4.47×10³Pa.sのMV、1.91のHFPI(6.1重量%HF P)、1.89重量%のPEVE含有率、0.09%のTUF、及び重合した10⁶℃原子当たり103個の-COOH末端を有してい

た。KNO₃残留物の量は乾燥コポリマー樹脂固体基準で20ppm及び200ppmであった。押し出された樹脂の安定性及び色のデータを表1に示す。TUF及び末端基データは、良好な安定性を示し、そしてカラーパラメーターは両レベルのKNO₃添加に対して良好な白*

表1 実施例2の安定性、末端基及び色のデータ

KNO ₃ (ppm)	TUF (%)	カラーパラメーター			末端基 (10 ⁵ C原子当り)		
		%G	YI	WI	-COOH	-COF	-CF=CF ₂
20	0.03	46.2	-11.2	62.2	5	0	0
200	0.05	46.7	-11.8	63.8	0	0	0

【0034】実施例3

開始剤溶液が全KPSの代わりに過硫酸アンモニウム (APS) 0.13重量%及びKPS 0.13重量%を含有し、そしてクロロホルムの代わりに連鎖移動剤としてエタンが使用されたことを除いては、本質的に実施例2の手順を繰り返した。エタンは、反応器中の圧力を279mmHg増加させる量において導入された。粗分散液の固体含有率は31.2重量%でありそしてRDP Sは213nmであった。TFE/HFP/PEVEコポリマーは、 2.38×10^3 Pa・sのMV、1.8のHFPI (5.9重量% HFP)、1.94重量%※

表2 実施例3の安定性、末端基及び色のデータ

KNO ₃ (ppm)	TUF (%)	カラーパラメーター			末端基 (10 ⁵ C原子当り)		
		%G	YI	WI	-COOH	-COF	-CF=CF ₂
20	0.03	42.0	-0.9	43.0	0	0	0
200	0.06	47.9	-11.7	65.1	2	0	0

【0036】実施例4

比較実施例Aの手順と同様な手順を使用しそして異なるMVを生じるのに十分に变えて、異なる反応器で2バッチのTFE/HFP/PEVEコポリマーを重合した。このバッチからの粗分散液を、乾燥樹脂上にKNO₃残留物40ppmを残すように計算されたKNO₃の添加により凝固させ、そして乾燥したコポリマー樹脂粉末と一緒にブレンドした。TFE/HFP/PEVEコポリマー粉末ブレンドは 2.5×10^3 Pa・sのMV、6.6重量%のHFPI、1.83重量%のPEVE含有率、0.11%のTUF、及び10°C原子当たり146~164個の-COOH末端を有していた。このコ★40

表3 実施例4の安定性、末端基及び色のデータ

KNO ₃ (ppm)	TUF (%)	カラーパラメーター			末端基 (10 ⁵ C原子当り)		
		%G	YI	WI	-COOH	-COF	-CF=CF ₂
40	0.06	28.4	17.6	13.1	0	19	0
90	0.07	51.2	1.7	47.3	0	18	0
140	0.09	45.9	-7.1	55.2	0	6	0

【0038】参考実施例

この実施例は、本発明の押出方法に適当な及び不適当なフルオロポリマー実施例を説明する。

【0039】a) 一般にプロ及びサンツの方法により製

*色度の視覚観察を証明し、これはフルオロポリマー樹脂のその重合媒体からの単離期間中のアルカリ金属硝酸塩添加の利点を示している。

【0033】

【表1】

※のPEVE含有率、0.07%のTUF、及び重合した10°C原子当たり117個の-COOH末端を有していた。押し出された樹脂の安定性及び色のデータを表2に示す。TUF及び末端基データは良好な安定性を示し、そしてカラーパラメーターは良好な白色度の視覚観察を証明する。この例では、連鎖移動剤としてエタンを用いて、色の定量的測定は大量のKNO₃について良好な白色度を示す。

【0035】

【表2】

★ポリマー樹脂の一部を3段階の混和手順で、即ち、各段階でより多くのバージン樹脂を加えて、50又は100ppmのKNO₃とドライブレンドして、表3に示されたように存在するKNO₃の全量を達成し、そして上記のようにして押し出した。押し出された樹脂のデータを表3に要約する。これは乾燥KNO₃添加なしに押し出された樹脂のデータを含む。データは押出におけるアルカリ金属硝酸塩添加はやはり色及び安定性を高めることができることを示す。

【0037】

【表3】

造されそして3.85の公称HFPI及び約 7.6×10^3 Pa・sのMVを有する粗 (重合したままの) TFE/HFPジポリマー樹脂 (dipolymer resin) の2つのサンプルについて、TUFは0.70

%及び0.72%であることが測定された。このような樹脂は本発明の方法には適当ではないであろう。

【0040】b) PEVEのみを予備仕込みし (pre charge)、大抵の場合にAPS/KPS混合物を使用し、そして成分の量を異なる結果が得られるように変えたことを除いては一般に比較実施例Aの手順に従って製造された一連のTFE/HFP/PEVEコポリマーについてTUFを測定した。成分量の変動には、実験1~2においてCTAなし、実験7においてはKPSなし、及び実験8においてはAPSなしが包含される。コポリマー組成及びMVを包含する結果を表4に与える。実験1~2は本発明の方法のための適当な供給物ではないが、実験3~8は適当であろう。

*

表4 種々のTFE/HFP/PEVEコポリマーのTUF

実験	HFP	PEVE (wt%)	MV (10 ³ Pa.s)	TUF (%)
1	4.19	0.54	2.69	0.68
2	3.91	0.81	1.34	0.59
3	2.09	1.20	1.99	0.16
4	1.81	1.58	2.14	0.03
5	2.66	1.72	1.77	0.15
6	2.09	1.31	1.93	0.04
7	2.66	1.75	2.25	0.14
8	2.72	1.86	2.83	0.16

【0043】実施例5及び比較実施例B

TFE/PPVEコポリマーを下記のように製造した。比較実施例Aで使用したオートクレーブに脱イオン水52部及び水中C-8の20重量%溶液0.63部を仕込んだ。攪拌器を50rpmで回転させて、水性仕込み物を65℃に加熱し、交互に排気及びTFEによるバージをして3回脱気した。エタンを導入して10インチ (25.4cm) のHgの圧力上昇を与えた。次いでオートクレーブにPPVE0.51部及びKNO₃0.0066部を加えた。温度を75℃に上げそしてオートクレーブをTFEにより300psig (2.2MPa) に加圧した。水中のAPSの0.17重量%溶液0.66部を0.11部/分の速度でオートクレーブにポンピングすることにより重合を開始した。次いで、APS溶液の注入速度を0.011部/分に減少させ、そしてPPVE添加を0.0051部/分で開始した。開始剤溶液及びPPVE添加速度の両方をパッチ全体にわたって維持した。開始の信号として、オートクレーブの圧力が10psig (0.069MPa) 下がった後、TFEをオートクレーブに加えて300psigに圧力を維持した。攪拌速度を調節してTFE供給速度を0.167部/分に維持した。TFE20部を最初の加圧工程の後オートクレーブに移したとき、攪拌器及び成分供給を停止し、反応器をゆっくりとガス抜きした。殆ど大気圧までガス抜きした後、反応器を窒素でバージして残留モノマーを除去し、そして水性分散液77部を排出した。分散

*【0041】c) APS開始剤、エタン連鎖移動剤を使用しそしてフルオリキッド (fluoroliquid) を存在させないで国際特許出願公開WO97-07147におけるアテン (Aten) 等の方法により一般に製造されたTFE/PEVEジポリマーについてTUFを測定した。コポリマーは2.7重量%のPEVE含有率、 2.6×10^{-4} Pa.sのMV及び10°C原子当たり102個の-COOH、21個の-COF及び7個の-CF=CF₂末端を有していた。TUFは0.11%であり、これは、このフルオリポリマーが本発明の方法に適当であることを示している。

【0042】

【表4】

液の固体含有率は30.7重量%であった。ポリマー固体を単離しそして比較実施例Aと同様にして乾燥した。乾燥後の樹脂上の計算されたKNO₃残留物は、乾燥前にポリマー中に残っている水の量を基準として60ppmであった。この乾燥樹脂粉末のアリクオートを比較実施例Aの場合と同様な押出により安定化させた。前記押出から得られた立方体を、追加の導入されたKNO₃60ppmと共に再び押し出した。この導入は、最初にKNO₃を少量の乾燥樹脂粉末とブレンディングし、次いでこの粉末を立方体とブレンディングすることによりなされた。実験の種々の異なる段階での樹脂の測定された性質を表5に示す。樹脂の初期の性質、即ち押出前の性質は5 (init) として表され、5 (ex-1) 及び5 (ex-2) は、それぞれ、重合されたままの及び再び追加のKNO₃を伴う樹脂の押出についての結果を表す。KNO₃をオートクレーブに加えなかったこと及び得られる乾燥樹脂を重合したままで押し出したことを除いては本質的に実施例5の重合手順により製造した比較実施例Bの結果も表5に示す。結果は、重合中に導入されたアルカリ金属硝酸塩の量の存在下の押出は安定性を改良するのに有効であったが、追加のアルカリ金属硝酸塩を第2押出の前に導入した、2つの押出物は共に安定性及び色を改良するのに有効であった。

【0044】

【表5】

表 5 実施例5及び比較実施例Bの結果

一般的性質:	B(init)	B(ex)	S(init)	S(ex-1)	S(ex-2)
MV (10^3 Pa-s)	40.3	37.4	71.8	61.1	55.4
PPVE 含有率 (重量%)	---	3.68	---	3.45	---
融点 ($^{\circ}$ C)	---	307	---	306	---
TUF (%)	---	0.08	---	0.04	0.03
末端基 (10^6 C 当り):					
-COOH	100	21	65	0	0
-COF	13	20	14	0	0
-CF=CF ₂	16	0	21	0	0
カラーパラメーター:					
%G	---	39.5	---	39.8	38.3
YI	---	3.0	---	5.5	-0.7
WI	---	35.7	---	32.8	39.3

【0045】本発明の主なる特徴及び態様は以下のとおりである。

【0046】1. 0.3%以下の全不安定フラクションを有する溶融加工可能なフルオロポリマー樹脂を安定化及び増白する方法であって、該樹脂をアルカリ金属硝酸塩の存在下に押出して改良された色及び／又は安定性を有する該フルオロポリマー樹脂を得ることを特徴とする方法。

【0047】2. 該硝酸塩を該フルオロポリマーの水性重合に導入する上記1の方法。

【0048】3. 該硝酸塩を、該分散液からの該樹脂の単離前に、該フルオロポリマーの水性重合の分散液生成物に導入する上記の方法。

【0049】4. 該硝酸塩を該フルオロポリマーの重合媒体からの該樹脂の単離の後に該フルオロポリマー樹脂に導入する上記1の方法。

【0050】5. 該フルオロポリマーがテトラフルオロエチレンコポリマーである上記の方法。

【0051】6. 該テトラフルオロエチレンコポリマー*

*は、ヘキサフルオロプロピレン及びフッ素化ビニルエーテルから成る群より選ばれる少なくとも1種のコモノマー由来の単位を含有して成る上記5の方法。

【0052】7. 該フッ素化ビニルエーテルがパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) であり、該アルキルが1~4個の炭素原子を含有する上記6の方法。

【0053】8. 該テトラフルオロエチレンコポリマーがパーフルオロ (エチルビニルエーテル) 又はパーフルオロ (プロピルビニルエーテル) を含んで成る上記7の方法。

【0054】9. 該テトラフルオロエチレンコポリマーが更にヘキサフルオロプロピレンを含んで成る上記8の方法。

【0055】10. 該アルカリ金属硝酸塩の量が該フルオロポリマー樹脂の重量を基準として20ppm~1000ppmである上記1の方法。

【0056】11. 該アルカリ金属がナトリウム又はカリウムである上記1の方法。

フロントページの続き

(72)発明者 レスリー・ミツチエル・ブレア
アメリカ合衆国ウエストバージニア州
26101パーカーズバーグ・レイクドライブ
42

THIS PAGE BLANK (USPTO)